

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-005308

(43)Date of publication of application : 10.01.1990

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
G02F 1/1333
G02F 1/1343
G06F 3/03

(21)Application number : 63-155798

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 23.06.1988

(72)Inventor : SHIMOYAMA NAOKI
TANIGUCHI TAKASHI
KURASAKI SHOICHI

(54) PLASTIC FORMATION WITH ELECTRIC CONDUCTIBILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a thermal expansion generated in the latter process and a bending generated by a contraction by providing a membrane with an electric conductivity on one side of a plastic base furnishing a hard coat membrane, and providing a metal oxide membrane on the other side.

CONSTITUTION: At first, a hard coat membrane is provided on both sides of a plastic base. Then, a membrane with an electric conductivity is provided on the hard coat membrane. After that, on a hardened membrane of the surface opposite to the surface of the conductive membrane, a metal oxide membrane is furnished. As the metal oxide membrane, SiO₂, SiO, ZrO₂, Al₂O₃, TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃, MgO, Ta₂O₅, CeO₂, or HfO₂, for example, is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報(A)

平2-5308

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月10日

H 01 B 5/14
G 02 F 1/1333
1/1343
G 06 F 3/03

5 0 5 A 7826-5G
8806-2H
7370-2H
3 1 0 C 7010-5B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 導電性を有するプラスチック成形体

⑯ 特 願 昭63-155798

⑰ 出 願 昭63(1988)6月23日

⑱ 発 明 者 下 山 直 樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 谷 口 孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発 明 者 倉 崎 庄 市 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性を有するプラスチック成形体

2. 特許請求の範囲

両面にハードコート被膜を有するプラスチック基板の片面の少なくともその一部に、導電性を有する被膜を設け、さらに該基板の反対面に金属酸化物被膜を設けたことを特徴とする導電性を有するプラスチック成形体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高い接着強度、耐久性を有し、かつ熱膨張、収縮によるたわみのない導電性を有するプラスチック成形体に関する。

液晶表示電極あるいは入力タブレットと称される画像入力素子など、広い分野で好適に使用される。

〔従来の技術〕

現在、導電成形体として、無機ガラスを基板としたものが広く使用されているが、無機ガラスを

基板とした導電成形体は、耐衝撃性に乏しく、割れ易い、また重いなどの欠点を有する。

そのため一方で、プラスチック成形体への変更が検討されている。例えば、特開昭 58-208039号公報では、ポリスルホン樹脂を基板とし、その上に、導電膜を形成してなる成形体が表示されている。

また、特開昭 62-215202号公報では、プラスチック基板上にハードコート被膜が形成され、さらにその上に金属酸化物からなる導電膜が形成されてなる成形体が表示されている。

〔本発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、特開昭 58-208039号公報の技術は、プラスチック成形体との接着強度が不良である、また、後加工時に発生する熱膨張、収縮によるたわみが発生するといった問題点を有していた。

また、特開昭 62-215202号公報の技術についても、熱膨張、収縮によるたわみが発生するといった問題点を有していた。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、被膜とプラスチック基板との

接着強度が良好で、耐久性、耐熱性に優れ、かつ後加工時に発生する熱膨脹、収縮によるたわみの発生がない導電性を有するプラスチック成形体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記目的を達成するために、下記の構成を有する。

「両面にハードコート被膜を有するプラスチック基板の片面の少なくともその一部に、導電性を有する被膜を設け、さらに該基板の反対面に金属酸化物被膜を設けたことを特徴とする導電性を有するプラスチック成形体。」

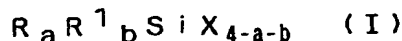
本発明におけるプラスチック基板としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマー、(ハロゲン化)ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体、(ハロゲン化)ビスフェノールAのウレタン変性ジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体、ポリスチレンおよびその共重合体、ポリエステル、

基であり、R、R¹は同種であっても、異種であってもよい。Xは加水分解性基である。aおよびbは、0または1である。)

ここでR、R¹の具体的な例としては、各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基およびシアノ基から選ばれる置換基を有する炭化水素基であり、同種であっても異種であってもよい。Xはハロゲン、アルコキシ、アルコシアルコキシ、フェノキシないしアセトキシなどから選ばれる加水分解可能な置換基であれば、いかなるものであってもよい。a、bは各々、0または1である。これらの有機ケイ素化合物は、1種または2種以上添加することも可能である。とくに表面硬度、可とう性、さらには、ハードコート被膜上に設けられる導電性を有する被膜との接着強度の観点からエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物の使用が好適であり、耐アルカリ性、耐熱性の向上にも有効である。

ポリエーテルスルホン、ポリ(4-メチル-1-ベンテン)などの成形物、例えば、シート、フィルムなどが挙げられる。

本発明は、これらのプラスチック基板の両面にまずハードコート被膜を設けてなるものであり、ハードコート被膜としては、ハードコート性を有するものであれば、いかなるものでもよい。中でもとくに好ましい使用可能被膜の例としては、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリシロキサン樹脂、アクリル樹脂などが挙げられ、とくに高い表面硬度を与え、さらに耐熱性、耐アルカリ性が良好であるなどの観点から熱硬化性樹脂が好ましく用いられる。さらに表面硬度向上、接着強度の観点からポリシロキサン樹脂が好ましく用いられる。ポリシロキサンを形成せしめる組成物の代表的な例を挙げると次の一般式(I)で表される有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物が挙げられる。



(ここで、R、R¹は、炭素数1~10の有機

上記の組成物は、通常揮発性溶媒に希釈して液状組成物として塗布される。溶媒として用いられるものは特に限定されないが、使用にあたってはプラスチック基板の表面性状を損ねることが要求され、さらには組成物の安定性、基板に対する濡れ性、揮発性などを考慮して決められるべきである。また、溶媒は1種のみならず2種以上の混合溶媒として用いることも好適である。

また、このハードコート被膜を形成せしめるための液状組成物中には、塗布時におけるフローを向上させる目的で各種の界面活性剤を使用することも可能であり、中でもジメチルポリシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系の界面活性剤などが好適である。

さらに、ハードコート被膜を形成せしめる際に、硬化促進、低温硬化などを可能とする目的で各種の硬化剤が使用可能である。硬化剤としては、各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤などが適用される。これらの硬化剤の

具体的な例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物あるいは金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩などの各種塩、さらには過酸化物、アソビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙げられる。これらの硬化剤は、2種以上混合して使用することも可能である。これらの硬化剤の中でも本発明の目的には、液状組成物の安定性、塗布後のハードコート被膜の着色防止などの点から、特に下記に示すアルミニウムキレート化合物が好適である。

ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、一般式 AlY_nZ_{3-n} で示されるアルミニウムキレート化合物である（但し式中、YはOL（Lは低級アルキル基）、Zは一般式 $M^1COCH_2COM^2$ （ M^1 、 M^2 はいずれも低級アルキル基）で示される化合物に由来する配位子、および一般式 $M^3COCH_2COOM^4$ （ M^3 、 M^4 はいずれも低級アルキル基）で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、n

は0、1または2である。）この一般式 AlY_nZ_{3-n} で示されるアルミニウムキレート化合物の中でも、液状組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点から、特にアルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドーモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-s-o-プロポキシドーモノメチルアセトアセテートなどが好ましい。これらは、2種以上を混合して使用することも可能である。

液状組成物の塗布方法としては、通常のコーティング作業で用いられる方法が適用可能であるが、たとえば浸漬法、流し塗り法、バーコート法、スピンコート法などが好適である。このようにして塗布された液状組成物は、一般には加熱乾燥によって硬化される。

加熱方法としては、熱風、赤外線などで行うことが可能である。また、加熱温度は適用されるプラスチック基板および使用される液状組成物によ

って決定されるべきであるが、通常は室温から250℃、より好ましくは35～200℃が使用される。室温より低温では、硬化または乾燥が不十分になりやすく、また250℃より高温になると熱分解、亀裂発生などが起り、さらには黄変などの問題を生じやすくなる。

本発明における硬化被膜の膜厚は、特に限定されるものではない。しかし、接着強度の保持、硬度などの点から0.1～20μmの間で好ましく用いられる。特に好ましくは、0.4～10μmである。

本発明における液状組成物の塗布にあたっては、塗布されるべき表面は清浄化されていることが好ましく、清浄化に際しては界面活性剤による汚れ除去、有機溶剤による脱脂さらにはフロンによる汚れ除去などが適用される。

また、接着性、耐久性の向上を目的として各種の前処理を施すことも好適な手段である。特に好ましく用いられる方法としては、活性化ガス処理、濃度にもよるが酸、アルカリなどによる薬品処理

である。活性化ガス処理とは、常圧、もしくは減圧下において、生成するイオン、電子あるいは、励起された気体による処理である。これらの活性化ガスを生成させる方法としては、例えば、コロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などによるものである。特に減圧下で高周波放電によって得られる低温プラズマによる処理が、再現性、生産性などの観点から、好ましく使用される。ここで使用されるガスは、特に限定されるものでないが、具体例としては酸素、窒素、水素、炭酸ガス、二酸化硫黄、ヘリウム、ネオン、アルゴン、フロン、水蒸気、アンモニア、一酸化炭素、塩素、一酸化窒素、二酸化窒素などが挙げられる。これらは、一種のみならず、二種以上混合しても使用可能である。中でも、特に好ましいガスとしては、酸素が挙げられ、空気などの自然界に存在するものであってもよい。さらに好ましくは、純粋な酸素ガスが密着性向上に有効である。またさらには、同様の目的で前記使用に際しては、処理基板の温度

を上げることも可能である。

本発明は、前述のハードコート被膜上に導電性を有する被膜を設けてなるものであるが、形成に際してはハードコート被膜の前処理として前記した活性化ガス処理、イオンビーム照射、または有機溶剤、酸、アルカリなどによる薬品処理を施してもよい。

本発明における導電性を有する被膜とは、被膜の電気抵抗値が $1 \times 10^0 \Omega/\square$ から $1 \times 10^9 \Omega/\square$ の範囲のものが用いられるが、好ましくは $1 \times 10^0 \Omega/\square$ から $1 \times 10^6 \Omega/\square$ の範囲のものが好適である。導電性を有する被膜の形成は、金、パラジウム、クロムなどの金属や酸化インジウム、酸化スズなどの金属酸化物の薄膜を真空蒸着、スパッタリング、塗布などの手段で得られることが広く公知であり、本発明においてもこれらの手段を用いることができる。これらの手段の中でも、高透明性、高耐久性、高導電性を付与する点で、Inおよび/またはSnからなる酸化物を真空蒸着法または低温スパッタリング法で形成す

これらの物質は、1種のみならず2種以上を混合して使用することも可能である。さらに、これらの被膜は単層であっても多層膜であってもよい。さらには、この被膜は反射増強膜であっても反射防止膜であってもよい。

これらの金属酸化物被膜の形成方法としては、成膜しやすさの点から真空蒸着法またはスパッタリング法が好ましく用いられ、またその膜厚としては、耐熱性の点からは $1 \mu m$ 以下が好ましいが、反対面の導電膜の種類、厚みによって決定されるべきものであり、特に限定されるものではない。

導電性を有するプラスチック成形体をいわゆる入力タブレットと称される画像入力素子などに使用する場合は、種々の加工が必要であり、たとえば熱加工によって硬化被膜と導電性被膜間に熱収縮差が生じてたわみが発生する。このたわみを防止するために本発明においては、基板の反対面に金属酸化物被膜が設けられるものである。

本発明の実施例1で得られたプラスチック成形体の縦断面図を図面に示した。図面中1はプラス

チック基板、2はハードコート被膜、3は導電性を有する被膜、4は金属酸化物被膜を示す。

本発明によって得られる導電性を有するプラスチック成形体は、高透明性、軽量性、高導電性、耐衝撃性、高耐久性に優れていることから、液晶表示電極、画像入力装置などに好ましく使用される。

次に、本発明における導電性を有する被膜の反対面の硬化被膜上に設けられる金属酸化物被膜としては、特に限定されないが例えば SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 MgO 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 HfO_2 などが挙げられる。

チック基板、2はハードコート被膜、3は導電性を有する被膜、4は金属酸化物被膜を示す。

本発明によって得られる導電性を有するプラスチック成形体は、高透明性、軽量性、高導電性、耐衝撃性、高耐久性に優れていることから、液晶表示電極、画像入力装置などに好ましく使用される。

[実施例]

更に詳細に説明するために、以下に実施例を挙げるが本発明は、これらに限定されるものではない。

実施例 1

(1) アーグリシドキシプロビトリメトキシシラン加水分解物の調製

攪拌装置を備えた反応器中に、アーグリシドキシプロビトリメトキシシラン515部を仕込み、攪拌しながら、0.01N HCl 118部を液温を10℃に保ちながら滴下し、滴下終了後30分間攪拌を続けて、加水分解物を得た。

(2) 液状組成物の調製

前記(1)加水分解物にエタノール223部、
n-プロパノール223部、シリコン系界面活
性剤1:8部を添加混合し、さらにアルミニウム
アセチルアセトナート18.2部を添加し、充分
攪拌溶解させた後、液状組成物を得た。

(3) プラスチック基板として1mm厚のCR-
39(ジエチレングリコールビスアリルカーボネ
ート重合体)シート(10cm角)を使用し、前
記(2)で調製した、液状組成物を引き上げ速度
20cm/分の速度で浸漬塗布し、次いで、82
℃/12分の予備硬化を行い、さらに93℃/4
時間加熱した後、ハードコート被膜を有するプ
ラスチック基板が得られた。

(4) 前記(3)によって得られたハードコート
被膜を有するプラスチック基板の上に金属酸化物
のSiO₂をスパッタリングによって約100Å被
覆させた。

スパッタリング条件

ターゲット: SiO₂

5インチ×20インチ角型

ガス導入前圧力: 7×10^{-6} Torr

Arガス流量: 200 sccm

高周波放電出力: 2.5 kW

基板温度: 100℃

基板回転速度: 3 rpm

スパッタ時間: 2分

(5) 前記(4)によって得られたプラスチック
基板を反転させハードコート被膜上にIn-Sn
酸化物をスパッタリングによって約300Å被覆
させた。

スパッタリング条件

ターゲット: In-Sn酸化物(SnO₂
5 wt %)

ガス導入前圧力: 7×10^{-6} Torr

Arガス流量: 200 sccm

O₂ガス流量: 7.5 sccm

直流出力: 1.5 kW

基板温度: 100℃

基板回転出力: 3 rpm

スパッタ時間: 3分

(6) 性能評価

(a) シート抵抗

デジタルマルチテスターMD-200C(三和
電気計器製)を使用し、23℃、50%RHで
測定した。その結果、150Ω/□と非常に良好
な導電性を示した。

(b) 全光線透過率

デジタルSM-3カラーコンピューター(スガ
試験機製)を使用し、全光線透過率を測定した。

その結果、83.5%と良好な透明性を示した。

(c) 接着性

導電性被膜面に1mm間隔の基材に達するゴバ
ン目を被膜の上から鋼ナイフで100個入れて、
セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”ニチ
バン製)を強く貼り付け、90°方向に急速に
はがし、被膜剥離の有無を調べたが、まったく剥
離は認められなかった。

(d) 耐熱性

130℃に設定したオープン中に1時間放置後、
導電被膜の外観とたわみを目視で判定したが、ま

ったく異状は認められなかった。

(e) 耐アルカリテスト

5%苛性ソーダに5分浸漬後、導電被膜の外観
変化は認められずまたシート抵抗変化も少なく良
好な導電性を示した。

比較例 1

実施例1においてハードコート被膜を設けない
以外は、すべて同様に行ったところ、シート抵抗
は160Ω/□、全光線透過率81%であったが、
接着性は不良であり、さらには耐熱性、耐アルカ
リ性においても表面異状が認められた。

比較例 2

実施例1において導電性被膜の反対面のSiO₂
被膜を設けない以外は、すべて同様に行ったとこ
ろ、シート抵抗150Ω/□、全光線透過率84
%、接着性は良好であったが耐熱テストにおいて
たわみが認められた。

[発明の効果]

本発明により得られる導電性を有するプラスチ
ック成形体には、以下のような効果がある。

(1) 優れた耐熱性を有するため、熱膨脹、収縮によるたわみが発生せず、液晶表示電極、画像入力素子などの熱処理による後加工が必要な分野において有用である。

(2) 高い透明性と低い抵抗値を有する。

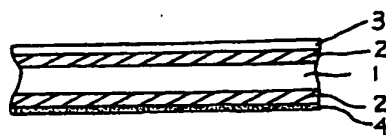
(3) 軽量、耐衝撃性、耐久性に優れる。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明実施例1で得られたプラスチック成形体の断面図を示す。

1:プラスチック基板 2:ハードコート被膜

3:導電性を有する被膜 4:金属酸化物被膜



図面

特許出願人 東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.